

20. Synthese des Peucenins

von A. Bolleter, K. Eiter und H. Schmid

(13. XII. 50.)

Vor einigen Jahren isolierten *E. Späth & K. Eiter*¹⁾ aus der Meisterwurz, welche die Rhizome von *Peucedanum Ostruthium* darstellt und sich durch den Gehalt mannigfaltiger Cumarine auszeichnet, das Peucenin und stellten für dieses Chromon die Konstitutionsformel I auf. Die ungesättigte Seitenkette des Peucenins ging beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure mit den benachbarten, phenolischen Hydroxylgruppen eine Ringschlussreaktion unter Bildung von Allopeucenin (IV) und Isopeucenin (VI) ein²⁾. Peucenin-methyläther (II) lieferte ausschliesslich Allopeucenin-methyläther (V). Unter der Voraussetzung, dass bei der Cyclisierung nicht gleichzeitig eine Umlagerung des γ -Pyronringes stattfindet, sind diese Versuchsergebnisse für die Stellung 6 der Isoamylenseitenkette beweisend.

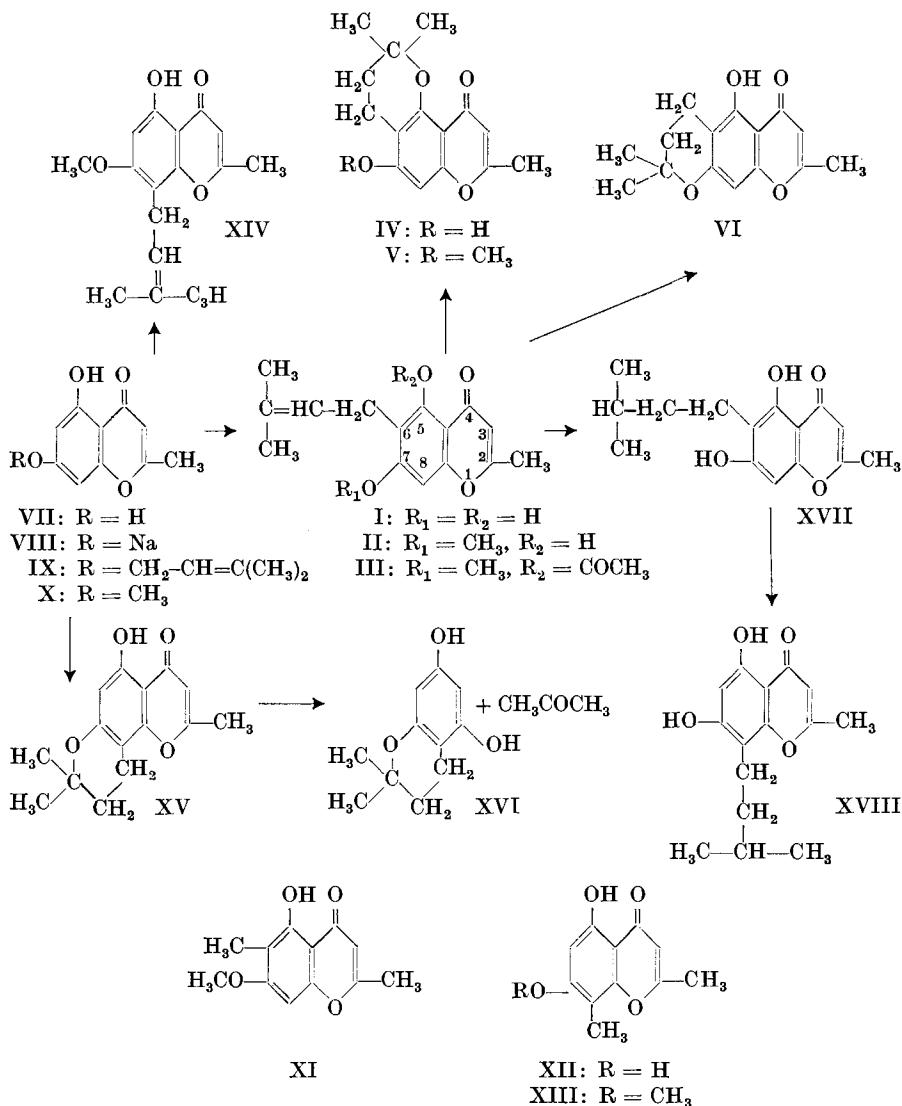
Die Synthese des Peucenins (I) ist bisher noch nicht ausgeführt worden. Als prinzipielle Schwierigkeit war dabei das Offenhalten des Isoamylrestes vorauszusehen, dessen Doppelbindung nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Alkalien¹⁾ mit einer benachbarten phenolischen Hydroxylgruppe unter Bildung eines Dimethylchromanringes reagiert. Wir dachten zuerst daran, I durch eine *Claisen*-Umlagerung des 2-Methyl-5-oxy-7-(α , α -dimethylallyl)-oxychromons zu gewinnen. Modellversuche mit dem γ , γ -Dimethylallyläther IX verliefen jedoch unbefriedigend. Den Äther IX stellten wir aus 2-Methyl-5,7-dioxychromon³⁾ (VII) mit γ , γ -Dimethylallylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton her. Die Formel IX für den Äther folgt aus seiner Unlöslichkeit in Sodalösung, aus dem Auftreten einer rotvioletten, für eine freie, 5ständige OH-Gruppe charakteristischen Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion und aus der leichten Spaltbarkeit mit Salzsäure. Peucenin (I) entstand schliesslich auf folgendem Weg: Das Mononatriumsalz von VII, dem wegen der grösseren Acidität der 7ständigen Hydroxylgruppe im wesentlichen die Formel VIII zukommen dürfte, wurde in siedendem Benzol mit 1,5 Mol γ , γ -Dimethylallylbromid umgesetzt. Aus dem kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemisch gelang es nach Abtrennung von unverändertem Ausgangsmaterial, Peucenin (I) vom Smp. 210—211° in einer Ausbeute von 4,3% (in einem zweiten Versuch 2,4%) zu isolieren. Die Identifi-

¹⁾ B. 74, 1851 (1941).

²⁾ Vgl. *E. Späth, K. Eiter & Th. Meinhard*, B. 75, 1623 (1942).

³⁾ Dargestellt nach *K. C. Gulati, S. R. Seth & K. Venkataraman*, Soc. 1934, 1765.

fizierung erfolgte durch Analyse, die gelungene Mischprobe und durch Farbreaktionen. Ferner erwiesen sich synthetischer Peucenin-methyläther (II) und dessen Acetat III als identisch mit den entsprechenden Derivaten aus natürlichem Peucenin.



Die Konstitution I für Peucenin liess sich auch spektrographisch bestätigen. Führt man in Eugenin¹⁾ (X) in Stellung 6 eine Alkylgruppe ein, so erfährt das Absorptionsspektrum, wie aus dem Vergleich mit

¹⁾ Th. M. Meijer & H. Schmid, Helv. 31, 1603 (1948).

der Kurve des Eugenitins¹⁾ (XI) hervorgeht, keine grosse Veränderung (Fig. 1). Erwartungsgemäss werden hierbei die Extremwerte um 3—4 m μ nach längeren Wellen verschoben. Im kurzweligen Teil des Spektrums vertauschen die Banden im Gebiet von 250—260 m μ und 230 m μ ihre Intensität. Substitution einer Alkylgruppe in Stellung 8 verursacht hingegen das Auftreten eines neuen Maximums bei 330 m μ , das in den Spektren von X und XI als Inflexion angedeutet ist (siehe die Kurven von Isoeugenitol¹⁻³⁾ (XII) und Isoeugenitin¹⁻⁴⁾ (XIII) in Fig. 2), andererseits wird das bei 290—300 m μ liegende Maximum abgeschwächt und die Bandengruppe bei 250—260 m μ verstärkt. Verätherung des 7ständigen Phenolhydroxyls wirkt sich in den Spektren nur wenig aus (vgl. die Kurven von Peucenin (I) und Peucenin-methyläther (II) in Figur 1 sowie von Isoeugenitol (XII) und Isoeugenitin (XIII) in Figur 2).

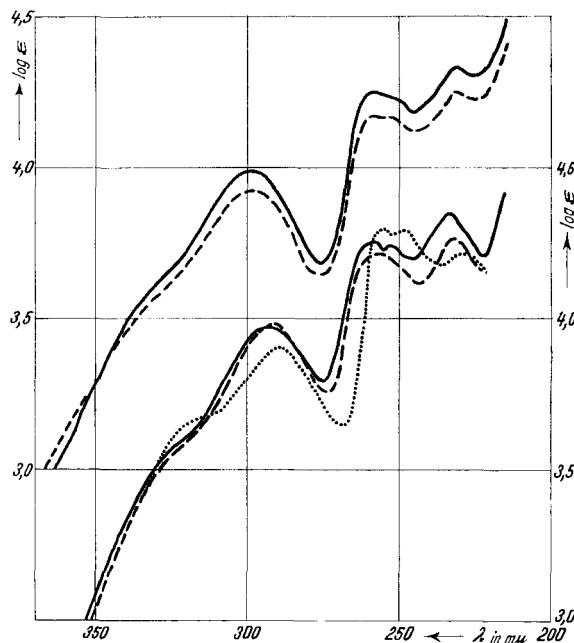


Fig. 1.

Obere Kurven ($\log \epsilon$ = linke Skala):

Peucenin (in Alkohol)

Dihydro-peucenin (in Alkohol)

Untere Kurven ($\log \epsilon$ = rechte Skala):

Peucenin-methyläther (in Alkohol)

Eugenitin (in Alkohol)

Eugenin (in Alkohol)

¹⁾ H. Schmid, Helv. **32**, 813 (1949).

²⁾ H. Schmid & A. Bolleter, Helv. **32**, 1358 (1949).

³⁾ Idem, Helv. **33**, 917 (1950).

⁴⁾ Idem, Helv. **33**, 1770 (1950).

Peucenin (I) und seine Derivate II und XVII sind auf Grund ihrer Spektren eindeutig den am C-Atom 6 alkylierten 5,7-Dioxychromonen zuzuordnen (Fig. 1). Die Formel I von *E. Späth & K. Eiter* findet damit ihre endgültige Bestätigung.

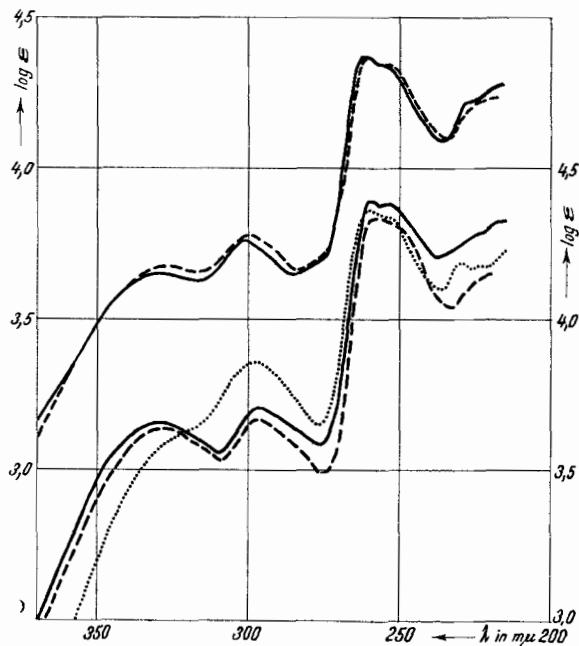


Fig. 2.

Obere Kurven ($\log \epsilon$ = linke Skala):

— Dihydro-heteropeucenin (in Alkohol)

— Isoeugenitol (in Alkohol)

Untere Kurven ($\log \epsilon$ = rechte Skala):

— Heteropeucenin-methyläther (in Alkohol)

— Isoheteropeucenin (in Alkohol)

— Isoeugenitin (in Alkohol)

Aus den Mutterlaugen der Peuceninsynthese konnten wir nach der Methylierung mittels Diazomethan durch Chromatographie neben Peucenin-methyläther (II) in geringer Menge den Methyläther des Heteropeucenins, XIV, isolieren. Die Konstitution dieser Verbindung folgt aus den Analysenwerten, der grünblauen Eisen(III)-chlorid-Reaktion und dem Absorptionsspektrum (Fig. 2), das den Stoff in die Gruppe der 8-alkylierten 5,7-Dioxychromone weist. In grösserer Menge bildete sich als Produkt der Reaktion zwischen γ, γ -Dimethylallylbromid und VIII eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ vom Smp. 240°. In ihr ist nur die 5ständige OH-Gruppe frei, da sie in 1-proz. Lauge vollständig unlöslich ist und eine rotviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion gibt. Beim Verkochen mit Ätzkali entstanden 0,8 Mol Aceton und

2,2-Dimethyl-5,7-dioxychroman¹⁾ (XVI). Die neue Substanz unterscheidet sich deutlich von Allo- und Isopeucenin (IV, Smp. 303—304° und VI, Smp. 132°) und besitzt daher die Formel XV des Isoheteropeucenins. Das Spektrum von XV gibt über die Verknüpfung des Dimethylchroman-Ringes keine eindeutige Auskunft (Fig. 2); der längerwellige Teil stimmt besser mit dem Kurventyp des Eugenitins (XI), der kurzwellige mit demjenigen des Isoeugenitins (XIII) überein. Eine Vertauschung der Formeln VI und XV für Isopeucenin und Isoheteropeucenin ist auszuschliessen, da letzteres, wie XIII, sich aus der ätherischen Lösung langsam mit 5-proz. Kalilauge ausziehen lässt, während 6-alkylierte 5-Oxy-7-methoxychromone hiebei vollständig in der organischen Phase bleiben.

Wie Eugenitin (XI) zu Isoeugenitol (XII)²⁾, so erfährt Dihydropeucenin (XVII) mit kochender Jodwasserstoffsäure unter intermediärer Öffnung des γ -Pyronringes in allerdings schlechter Ausbeute eine Umlagerung zum Dihydro-heteropeucenin (XVIII). Auch hier manifestiert sich die strukturelle Veränderung deutlich in den Absorptionsspektren (Fig. 1 und 2).

Zum Schluss möchten wir auf Erfahrungen hinweisen, die wir mit einigen Farbreaktionen in der Reihe der natürlichen Chromone gemacht haben. (Alle bisher in der Natur aufgefundenen Vertreter dieser Stoffklasse leiten sich bekanntlich vom Phloroglucin ab.)

1. Alkali-Farbreaktion: Wie *A. Schönberg & Aly Sina*³⁾ gezeigt haben, ist die rote Farbe, die manche Chromone mit sehr starker Alkalilauge zeigen, charakteristisch für 2-Methylchromone. Wir haben festgestellt, dass die Reaktion mit 2-Methylchromonen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, negativ ausfällt. Acetylierung ändert daran nichts, Methoxylgruppen stören hingegen nicht.

2. Eisen(III)-chlorid-Reaktion: Die meist violett bis blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion ist kennzeichnend für eine freie, 5ständige OH-Gruppe. Die Hydroxylgruppe am C-Atom 7 bewirkt keine Farbreaktion.

3. Wasserstoffsperoxyd-Reaktion: *E. Späth & K. Eiter*⁴⁾ beobachteten beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Peucenin mit verdünntem H_2O_2 das Auftreten einer wenig beständigen, blauen Farbe. Diese Reaktion geben alle 5,7-Dioxy-2-methylchromone. 7-Alkoxyabkömmlinge zeigen die Reaktion nicht.

Die angeführten Farbreaktionen mögen in manchen Fällen bei der Isolierung und Identifizierung von Chromonen nützlich sein.

¹⁾ *W. Bridge, R. G. Heyes & A. Robertson, Soc. 1937, 285.*

²⁾ *Helv. 32, 813 (1949).*

³⁾ *Am. Soc. 72, 1611, 3396 (1950).*

⁴⁾ *B. 74, 1851 (1941).*

Experimenteller Teil.

2-Methyl-5,7-dioxychromon (VII). Diese Verbindung stellten wir im wesentlichen nach den Angaben von *K. C. Gulati, S. R. Seth & K. Venkataraman*¹⁾ her: 22,9 g wasserfreies Phloracetophenon wurden in 4 Portionen mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat und je 35 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf 180–185° (Badtemperatur) erhitzt. Die noch warme Lösung liess man unter Rühren in 1 l Eiswasser einlaufen. Nach 1/2 Stunde bei 0° wurde abgesaugt (36 g) und aus Alkohol, Aceton-Äther und Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute an 2-Methyl-3-acetyl-5,7-diacetoxy-chromon vom Smp. 130–131° betrug 13,58 g.

$C_{18}H_{14}O_7$ (318,11) Ber. C 60,36 H 4,44% Gef. C 60,47 H 4,80%

Durch Verkochen mit Salzsäure 1:1 erhielt man 10,62 g 2-Methyl-3-acetyl-5,7-dioxychromon vom Smp. 245–246° (aus verd. Alkohol). Diese Verbindung wurde 2 Stunden lang mit 10-proz. Sodalösung zum Sieden erhitzt, wonach nach dem öfteren Umlösen aus Alkohol schliesslich 5,40 g (21,3% der Theorie) 2-Methyl-5,7-dioxychromon vom Smp. 278–279° (korrig.) anfielen.

γ, γ -Dimethylallylbromid. 30 g Dimethylacrylsäure (hergestellt nach Org. Synth. 23, 27, aber unter Verwendung von handelsüblicher, 10-proz. Natriumhypochlorit-Lösung) wurden in 200 cm³ absolutem Äther mit 12 g Lithiumaluminiumhydrid bei 20° in üblicher Weise reduziert. Der einmal destillierte Alkohol wurde durch Kochen über frischem Calciumoxyd entwässert und dann nochmals fraktioniert. Man erhielt 11 g (43% der Theorie) reinen γ, γ -Dimethylallylalkohol vom Sdp. 48–50°/12 mm, der bis vor kurzem nur durch Verseifen von Isoprenhydriodid zugänglich war.

Zur Überführung des γ, γ -Dimethylallylalkohols in das Bromid verwendeten wir die von *H. L. Simon, Ad. Kaufmann & H. Schinz*²⁾ für die Bromierung von Dimethylvinylcarbinol angegebene Arbeitsvorschrift: Die Lösung des Alkohols in 25 cm³ tiefesiedendem Petroläther wurde im Laufe einer halben Stunde zu einer auf –15° gekühlten Lösung von 12,5 g Phosphortribromid und 1,9 g Pyridin in 30 cm³ tiefesiedendem Petroläther zu tropfen gelassen. Man hielt unter Umschwenken 2 Stunden bei –15° und über Nacht bei 20°. Die abgetrennte Petrolätherschicht wurde bei 135 mm direkt fraktioniert destilliert. Man gewann 9,05 g (48% der Theorie) reines γ, γ -Dimethylallylbromid vom Sdp. 77–78,5°/135 mm Hg.

Weitere Mengen dieser Verbindung stellten wir durch Einleiten von HBr in frisch destilliertes Isopren³⁾ (Sdp. 32,5°) dar.

2-Methyl-5-oxy-7-(γ, γ -dimethylallyl)-oxychromon (IX). 2,0 g 2-Methyl-5,7-dioxychromon, 4,7 g (3 Mol.) γ, γ -Dimethylallylbromid und 5,1 g frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat wurden in 60 cm³ reinem Aceton 4 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 60 cm³ Wasser und dampfte das Aceton im Vakuum ab. Das abgeschiedene, braune Öl erstarrte nach einiger Zeit und wurde abgesaugt (3 g). Das in Chloroform-Äther aufgenommene Rohprodukt wurde durch Ausschütteln mit 8-proz. Sodalösung von wenig begleitendem Ausgangsmaterial befreit. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 1,86 g der im Titel genannten Verbindung in Form farbloser Stäbchen vom Smp. 63–64°. Rotviolette Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion.

$C_{15}H_{16}O_4$ Ber. C 69,20 H 6,20 1 aktiv. H 0,387%
(260,13) Gef. „, 69,37 „, 6,27 „, „, 0,443%

Der Allyläther wird durch 1stündigiges Erwärmen mit HCl 1:1 auf dem Wasserbad sehr leicht gespalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten lässt sich das in fast quantitativer Ausbeute ausgeschiedene 2-Methyl-5,7-dioxychromon absaugen.

¹⁾ Soc. 1934, 1765.

²⁾ Helv. 29, 1137 (1947).

³⁾ Wir danken Herrn Direktor Dr. W. Reppe, Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen, bestens für die freundliche Überlassung von Isopren.

Peucenin (I). Man löste 1,8 g 2-Methyl-5,7-dioxychromon in 70 cm³ absolutem Methanol, setzte 5 cm³ 5-proz. Natriummethylat-Lösung (10% Überschuss) zu, erwärmte vorsichtig bis zur klaren Lösung und dampfte anschliessend das Lösungsmittel bei 20° im Vakuum ab. Zum Rückstand setzte man 80 cm³ absolutes Benzol zu und engte die Aufschlemmung des Natriumsalzes, um alle Spuren von Methanol zu entfernen, unter Normaldruck bis auf 30 cm³ ein. Nach der Zugabe von 1 Mol. γ, γ -Dimethylallylbromid hielt man unter Röhren 16 Stunden bei 20° und nach dem Zufügen eines weiteren halben Mol. Bromid 8 Stunden bei 105° (Badtemperatur). Nach beendeter Reaktion wurden 80 cm³ Wasser zugesetzt und die neutrale Reaktionsmischung mit Äther gründlich ausgeschüttelt. Eine kleine Menge eines unlöslichen Stoffes (A) wurde abgetrennt. Den Ätherauszug haben wir zur Abtrennung von unverändertem Ausgangsmaterial erschöpfend mit 8-proz. Soda-Lösung ausgeschüttelt, aus der sich nach dem Ansäuern 0,4 g Dioxychromon VII ausschieden. Hierauf wurde in Portionen solange mit 0,5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt, bis eine Probe beim Ansäuern nur mehr eine schwache Trübung zeigte (100 cm³; Fraktion B). Anschliessend schüttelte man in gleicher Weise mit 5-proz. Kalilauge aus (40 Portionen mit insgesamt 430 cm³ Lauge; Fraktion C). Die verbleibende Ätherlösung hat man getrocknet und eingedampft (Fraktion D).

Die angesäuerte Fraktion B haben wir mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde öfters mit tiefstiedendem Petroläther ausgekocht, in Aceton gelöst, über wenig Norit filtriert, eingedampft und bei 0,01 mm destilliert. Die zwischen 170—180° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion erstarrte teilweise. Durch Auskochen mit Äther-Petroläther-gemischen und Äther hat man leichter lösliche Bestandteile entfernt (Mutterlauge I) und hierauf aus Aceton-Wasser fraktioniert. Die Spitzenfraktion (100 mg, Smp. 150—180°) wurde im Hochvakuum bei 170—180° (Luftbadtemperatur) sorgfältig destilliert und das Destillat mehrmals aus Äther unter Druck umgelöst. Farblose Blättchen vom Smp. 206,5—207,5° (Kofler-Block) bzw. 210—211° (Vakuumröhren). Die Mischprobe mit authentischem Peucenin schmolz ohne Depression. Die Ausbeute betrug 45 mg (2,4% der Theorie, bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial). Bei einem andern Versuch gewann man aus 1 g Dioxychromon 41 mg Peucenin (4,3%) neben 0,3 g unverändertem Ausgangsmaterial.



Die synthetisierte Verbindung gab mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung eine blaue und mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rötlichviolette Farbreaktion.

Peucenin-methyläther (II). Man löste 25 mg Peucenin in der minimalen Menge Methylcellosolve und liess diese Lösung mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanlösung über Nacht im Kälteschrank stehen. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde mit 1-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und in üblicher Weise weiter aufgearbeitet. Bei der Destillation unter 0,01 mm ging zwischen 130—145° (Luftbadtemperatur) ein gelbes Öl über, das nach dem Umlösen aus Petroläther unter Druck, aus Aceton-Wasser und Methanol-Wasser farblose Nadeln vom Smp. 108,5—109,5° lieferte. Die erstarrte Schmelze schmolz schon bei 98—100°. Das Gemisch mit authentischem Peucenin-methyläther schmolz bei 108—109°. Rötlich-violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.



Peucenin-methyläther-acetat (III). 15 mg Methyläther (II) wurden mit 1,5 cm³ Essigsäureanhydrid 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf dampfte man im Vakuum ein und destillierte den Rückstand bei 0,005 mm und 170° (Luftbadtemperatur) als farbloses Öl. Nach dem Umlösen aus Äther (wenig)-Petroläther unter Druck schmolzen die farblosen Nadeln des Acetates bei 124—126°. Die Mischprobe mit dem entsprechenden Derivat aus natürlichem Peucenin schmolz bei 125—126°. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion.



Dihydro-peucenin (XVII). 40 mg Peucenin wurden mit 4 mg Palladium-Norit-Katalysator in 3 cm³ Eisessig bei 55° hydriert. Das Hydrierungsprodukt hat man bei 170° (Luftbadtemperatur) unter 0,01 mm Druck sublimiert, aus Äther unter Druck umgelöst und nochmals sublimiert. Die farblosen Blättchen schmolzen bei 202°, worauf aus der Schmelze Rhomben entstanden, die ihrerseits bei 204—205° schmolzen. Die Mischprobe mit Peucenin gab folgende Werte: Sintern 199°, Smp. 200—201°. *E. Späth & K. Eiter* (loc. cit.) fanden als Schmelzpunkt des Dihydro-peucenins 207° (Vakuumröhren; Smp. unserer Verbindung unter gleichen Bedingungen 206—208°).

C₁₅H₁₈O₄ (262,14) Ber. C 68,66 H 6,92% Gef. C 69,11 H 7,06%

Blau-violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion; blaue H₂O₂-Farbreaktion.

Dihydro-heteropeucenin (XVIII). 22,6 mg Dihydro-peucenin, 0,8 cm³ reine konz. Jodwasserstoffsäure und 0,1 cm³ Wasser hat man 1 1/2 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt. Nachher goss man auf Eiswasser, das 2 cm³ Alkohol und eine Spur Natrium-dithionit enthielt, brachte diese Lösung auf pH = 4 und schüttete mit einem Gemisch von Äther-Chloroform aus. Die organische Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde unter 0,01 mm Druck destilliert: Vorlauf bis 150° (Luftbadtemperatur), von 155—170° (Luftbadtemperatur) Öl, erstarrend, und Sublimat. Die Hauptfraktion hat man mit Petroläther und Benzol-Petroläther ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Durch sorgfältige Fraktionierung unter 0,01 mm Druck liessen sich bei 158° (Luftbadtemperatur) farblose Kristalle abtrennen. Von 170—180° ging ein leicht gelbliches Sublimat über, welches nochmals im Hochvakuum sublimiert wurde. Man erhielt so 5 mg Dihydro-heteropeucenin vom Smp. 191—192°. Blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

C₁₅H₁₈O₄ (262,14) Ber. C 68,66 H 6,92% Gef. C 69,02 H 7,37%

Aufarbeitung der Mutterlaugen aus der Peuceninsynthese. Versuche, aus den bei der Reinigung des Peucenins anfallenden Mutterlaugen eine weitere Verbindung durch fraktionierte Kristallisation abzutrennen, schlugen fehl. Sämtliche Mutterlaugen, beginnend mit Mutterlauge I, wurden mit den entsprechenden Fraktionen eines Vorversuches (aus 1 g Dioxychromon VII) vereinigt, eingedampft, in 3 cm³ Methylcellosolve gelöst und mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanlösung 24 Stunden bei 5° stehen gelassen. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure und 1-proz. Kalilauge gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand löste man in einem Gemisch von 1 cm³ Benzol und 3 cm³ Petroläther (Sdp. bis 40°) und adsorbierte an neutralem Aluminiumoxyd (10 × 110 mm; bei 104° getrocknet). Die Säule färbte sich intensiv gelb. Benzol-Petroläther-gemische eluierten nur Spuren Substanz. Dann wurde wie folgt eluiert:

Faktion	Lösungsmittel	cm ³	Aussehen
1	Benzol	5	Kristalle
2	Benzol	3	Kristalle
3	Benzol	3	Kristalle
4	Benzol	3	schmierig
5—7	Benzol	23	Öl, später erstarrend
8—9	Benzol + 3% Äther	20	Öl, später erstarrend
10—13	Benzol + 20% Äther	55	Öl, später erstarrend
14—17	Äther	100	Spuren Öl

Die Fraktionen 1—3 lieferten aus Petroläther 30 mg Kristalle vom Smp. 102—108°. Nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser und Äther-Pentan schmolzen die farblosen Blättchen bei 107,5—108,5°. Die Mischprobe mit authentischem Peucenin-methyläther zeigte keine Erniedrigung.

Die Fraktionen 5—13 wurden vereinigt und aus Petroläther und Äther-Pentan umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 108,5—110°. (Die Mischprobe mit Peucenin-methyläther schmolz ab 92°.) Zur weiteren Reinigung wurde bei 150—160° (Luftbadtemperatur) und 0,005 mm Druck als gelbes Öl destilliert und aus Petroläther unter Druck umgelöst. Die gelblichen Nadeln schmolzen jetzt bei 87—88°. Die zwei verschiedenen Schmelzpunkte dürfen auf Dimorphe zurückzuführen sein. Es liegt Heteropeucenin-methyläther (XIV) vor. Grünblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274,14) Ber. C 70,04 H 6,62% Gef. C 70,11 H 6,85%

Isoheteropeucenin (XV). Die Reaktionsprodukte aus den Fraktionen C und D sowie der anfänglich abgetrennte Niederschlag A erwiesen sich als identisch. Sie wurden vereinigt und zunächst durch zweimaliges Auskochen mit Petroläther und Äther-Petroläthergemisch von ölichen Verunreinigungen befreit und dann zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 220 mg farblose Stäbchen vom Smp. 238—239°. Nach Sublimation bei 170—180° (Luftbadtemperatur) und 0,005 mm Druck und nach Umlösen aus Alkohol unter Druck fand man den Smp. 239,5—240,5°. Rotviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{15}H_{16}O_4$ Ber. C 69,20 H 6,20 1 aktiv. H 0,387%
(260,13) Gef. „, 69,18 „, 6,23 „, „, 0,389%

Abbau des Isoheteropeucenins durch Ätzkali. 84 mg Isoheteropeucenin hat man in 35 cm³ 3-proz. Kalilauge aufgeschlämmt und während 4 Stunden im Stickstoffstrom einer langsamem Destillation unterworfen. Aus dem Destillat schieden sich mit p-Nitrophenyl-hydrazinhydrochlorid 51 mg (82%) Aceton-p-nitrophenylhydrazon ab. Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol lag der Schmelz- und Mischschmelzpunkt bei 148—149°. Der stark eingeengte Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure 1:1 angehäutet und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherrückstand wurde bei 140—160° (Luftbadtemperatur) unter 0,01 mm Druck sublimiert, zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert. Smp. 162—162,5°. Die Mischprobe mit 2,2-Dimethyl-5,7-dioxychroman (XVI) schmolz bei 162—163°.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194,11) Ber. C 68,00 H 7,27% Gef. C 68,26 H 7,18%

Zusammenfassung.

1. Es wird die Synthese von Peucenin (I) aus γ,γ -Dimethylallyl-bromid und 2-Methyl-5,7-dioxychromon beschrieben.
2. Als weitere Produkte dieser Reaktion isolierte man Heteropeucenin-methyläther (XIV) und Isoheteropeucenin (XV).
3. Dihydro-peucenin (XVII) wird mit HJ in Dihydro-heteropeucenin (XVIII) umgelagert.
4. Die Konstitution der angeführten Chromone wurde durch Vergleich ihrer Absorptionsspektren mit denjenigen anderer Chromone bekannter Struktur sichergestellt.
5. Es werden ergänzende Angaben über einige in der Reihe der natürlichen Chromone wichtigen Farbreaktionen angeführt.

II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.
Zürich, Chemisches Institut der Universität.